

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-152335

(43) 公開日 平成11年(1999)6月8日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 73/10  
G 0 2 B 6/12

識別記号

F I

C 0 8 G 73/10  
G 0 2 B 6/12

N

審査請求 有 請求項の数11 O.L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平10-263826

(22) 出願日 平成10年(1998)9月18日

(31) 優先権主張番号 97 P 47599

(32) 優先日 1997年9月18日

(33) 優先権主張国 韓国 (K.R.)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社  
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(71) 出願人 592132833

財团法人韓國化學研究所  
大韓民国大田広城市儒城区長洞100

(72) 発明者 徐 東 鶴

大韓民国大田広城市儒城区道龍洞531番地  
共同管理アパート8棟305號

(72) 発明者 鄭 銀 影

大韓民国忠清南道燕岐郡烏致院邑橋里21番  
地

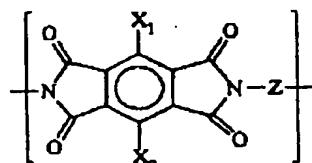
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光通信用ポリイミド及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クラッディング材料に対する選択の幅が広まり、膜形成特性及び耐熱性に優れた光通信用ポリイミド及びその製造方法を提供する



式中、X<sub>1</sub> と X<sub>2</sub> は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、NO<sub>2</sub>、-OR<sup>1</sup> または-SR<sup>1</sup> (ここで、R<sup>1</sup> はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) であり、Zは2価のハロゲン化した脂肪族炭化水

【解決手段】 <化1>で表示されるモノマーを反復単位とする光通信用ポリイミド；

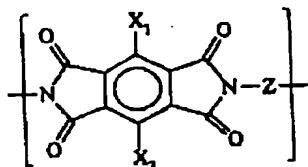
【化1】

<化1>

素、ハロゲン化した脂環式炭化水素またはハロゲン化した芳香族炭化水素である。これにより、近赤外線領域の光吸収損失が最小化でき、近赤外線領域の光を利用する光通信分野の光学材料として極めて有効に使用することができます。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 &lt;化1&gt;で示されるモノマーを反復単位



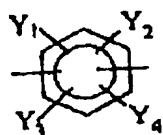
式中、 $X_1$  と  $X_2$  は相互独立に選択されるハロゲン原子、ハロゲンした化アルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-NO_2$ 、 $-OR^1$  または  $-SR^1$  (ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) であり。  
 $Z$  は 2 値のハロゲン化脂肪族炭化水素、ハロゲン化脂環式炭化水素またはハロゲン化芳香族炭化水素である。

【請求項2】 前記  $X_1$  及び  $X_2$  が共に塩素原子、部分的または完全に塩素化したアルキル基、部分的または完全に塩素化した芳香族環基、部分的または完全に塩素化したアルコキシ基及び部分的または完全に塩素化したフェノキシ基よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載の光信用ポリイミド。

【請求項3】 前記  $Z$  が 2 値のハロゲン化した  $C_1 \sim C_{25}$  脂肪族炭化水素、ハロゲン化した  $C_5 \sim C_{25}$  脂環式炭化水素またはハロゲン化した  $C_6 \sim C_{25}$  芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1に記載の光信用ポリイミド。

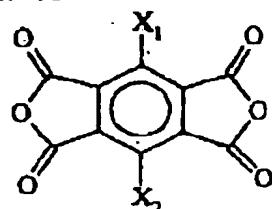
【請求項4】 前記  $Z$  が下記構造式で示されることを特徴とする請求項1に記載の光信用ポリイミド；

【化2】



式中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及び  $Y_4$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-NO_2$ 、 $-OR^1$  または  $-SR^1$  (ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) である。

【請求項5】 前記  $Z$  が下記の構造式で表示されることを特徴とする請求項1に記載の光信用ポリイミド；



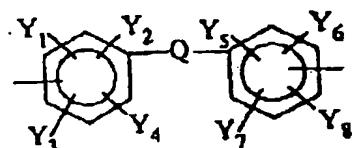
(A)

とする光信用ポリイミド；

【化1】

&lt;化1&gt;

【化3】



式中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  及び  $Y_8$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-NO_2$ 、 $-OR^1$  または  $-SR^1$  (ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) であり、 $Q$  は単なる化学結合 (chemical bond) であるか、あるいは  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-(OT)_m-$ 、 $-(TO)_m-$  及び  $-(OTO)_m-$  (ここで、 $T$  はハロゲン化したアルキレン基またはハロゲン化したアリレン基であり、 $m$  は 1 ないし 10 の整数) よりなる群から選ばれたグループである。

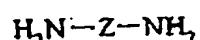
【請求項6】 分子量が  $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^5$  ダルトンであることを特徴とする請求項1に記載の光信用ポリイミド。

【請求項7】 熱分解温度が  $300 \sim 500^\circ C$  であることを特徴とする請求項1に記載の光信用ポリイミド。

【請求項8】 (a) 3,6-ジアルキルベンゼンテトラカルボン酸無水物 (A) とジアミン化合物 (B) を  $-20 \sim 50^\circ C$  で反応させた後に蒸留水もしくは非極性有機溶媒を用いて沈澱させ、中間体であるポリアミド酸を得る段階と、

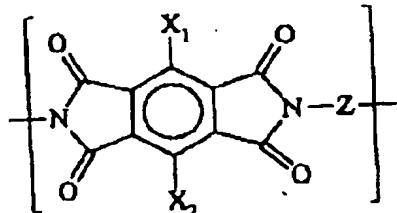
(b) 前記ポリアミド酸をイミド化する段階とを含むことを特徴とする<化1>で表示されるモノマーを反復単位とする光信用ポリイミドの製造方法。

【化4】



(B)

【化5】



式中、 $X_1$  と  $X_2$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-NO_2$ 、 $-OR^1$  または  $-SR^1$  (ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) であり、

$Z$  は 2 価のハロゲン化した脂肪族炭化水素、ハロゲン化した脂環式炭化水素またはハロゲン化した芳香族炭化水素である。

【請求項9】 前記(a)段階で、3,6-ジアルキルベンゼンテトラカルボン酸無水物(A)とジアミン化合物(B)を5~20°Cで100~230時間反応させることを特徴とする請求項8に記載の光信用ポリイミドの製造方法。

【請求項10】 前記(b)段階で、ポリアミド酸を酢酸無水物及びビリジンと混合して60~150°Cで加熱するか、あるいはポリアミド酸にトルエンを加えた後にトルエンの沸点温度で加熱を行うことによりイミド化を進めることを特徴とする請求項8に記載の光信用ポリイミドの製造方法。

【請求項11】 前記(b)段階で、ポリアミド酸を50~400°C範囲内で段階的に加熱することによりイミド化を進めることを特徴とする請求項8に記載の光信用ポリイミドの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光信用ポリイミド及びその製造方法に係り、さらに詳細には、耐熱性及びフィルム加工性に優れており、更に近赤外線領域の光吸収損失が最小化でき、光通信分野の光導波用材料として有用に使えるポリイミド及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光通信で使用する光の波長範囲は、初期の800nm波長帯から近赤外線の波長領域である1550nm波長帯へ移動してきている。従って、光通信素子を製造するために使用される光学材料としては、基本的に近赤外線波長領域の光をほとんど吸収しない材質が理想的である。

【0003】光学レンズまたはコンパクトディスク等の光学基板の製造時、高分子が広範に使用されている。最近は、このような高分子を近赤外線領域における光運送のための光導波路の材質として利用しようとする研究が盛んである。

&lt;化1&gt;

【0004】ところが、通常の高分子は1000ないし1700nmの近赤外線領域の光を吸収する。高分子が近赤外線領域の光を吸収することは、アルキル基、フェニル基、その他類似の作用基の炭素-水素(C-H)結合のストレッチング(stretching)振動とディフォルメーション(deformation)振動による高調波(harmonics)の倍音(overtone)に起因する。したがって、高分子を近赤外線波長領域の光を利用する光導波用材料として利用することは光伝達損失が非常に大であるから好ましくない。このような光伝達損失を減らすには、高分子の光吸収波長領域を近赤外線波長領域から、これよりも長波長または短波長領域へ移動しなければならない。そのために、C-H結合の水素をふつ素(F)や重水素(D)に置換する方法が提案されている。

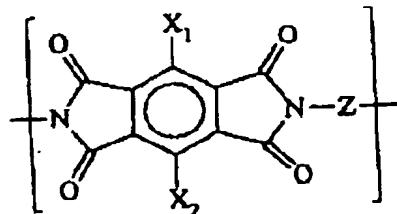
【0005】前記方法のうち水素を重水素に置換する方法を使用する場合、C-D結合を有している物質が1500nm波長帯の光をかなり多量に吸収するので、1500nm波長帯を利用する光通信素子用材料として使用することは適当でない。反面、水素をふつ素に置換する方法は、1000~1700nm波長帯の光吸収損失を最小化しうる方法であるとされている。

【0006】一方、光電集積回路(Opto Electronic Integrated Circuits: OEIC)、光-電子混合配線板(Opto-Electrical Mixed Wiring Board: OEMWB)、ハイブリッド集積化素子(Hybride Integration device)、プラスチック光ファイバ(Plastic Optical Fiber)、光多重基板素子(Multi Chip Module: MCM)などの光学素子を製造するための光学材料は、製作工程中熱に対する安定性、特に250°Cで30分間の持続的な熱的安定性が求められる。このように、光学材料の耐熱性が非常に重要であるため、光学材料のガラス転移温度、熱分解温度、熱膨張係数、複屈折率等も極めて慎重に考慮する必要がある。

【0007】耐熱性に優れた高分子としてポリイミドが広く知られている。ポリイミドは400°C程度の高温でも安定した耐熱性を有することから、これを光信用材料として応用しようとする努力が行われている。

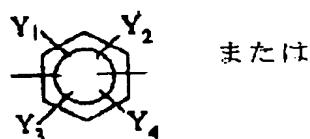
【0008】しかし、通常のポリイミドは分子内に多数のC-H結合を有しているため、近赤外線領域における光吸収損失が大きい。このような問題点を解決するために、最近はC-H結合での水素をふつ素に部分的または完全に置換させたポリイミドが報告されている。

【0009】ところが、上述のように、ポリイミド内のC—H結合の水素をふつ素原子に置換すると、ポリイミドの屈折率が小さくなる。ここで、ポリイミド内のふつ素含有量は屈折率の減少量と比例する。したがって、C—H結合の水素をふつ素に置換させたポリイミド即ち、フルオロ化したポリイミドは屈折率が低く、これを光ファイバのコア(core)として使用する場合、クラッディング(cladding)として使える材料に対する選択の幅が狭まる。さらに、ポリイミド内のふつ素含有量が増加するにつれ前記高分子の表面張力が次第に弱まる。従って、この種の高分子は基材へのコーティングが難しく、この高分子を含んでなる膜は接着性がよくない。その結果、膜特性が低下するばかりでなく膜が破れ易くなり、このようなポリイミドを光導波用材料として利用することは実質的に極めて困難である。



【0014】式中、 $X_1$  と  $X_2$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-NO_2$ 、 $-OR^1$  または $-SR^1$  (ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) であり、 $Z$  は2価のハロゲン化した脂肪族炭化水素、ハロゲン化した脂環式炭化水素またはハロゲン化した芳香族炭化水素である。

【0015】好ましくは、前記 $X_1$  及び $X_2$  が相互同一に塩素原子、部分的または完全に塩素化したアルキル基、部分的または完全に塩素化した芳香族環基、部分的



【0018】式中、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$  及び $Y_8$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-NO_2$ 、 $-OR^1$  または $-SR^1$  (ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基) であり、 $Q$  は単なる化学結合 (chemical bond) であるか、あるいは $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $- (OT)_m-$ 、 $- (TO)_m-$  及び $- (OTO)_m-$  (ここで、 $T$  はハロゲン化したアルキレン基またはハロゲン化したアリレン基であり、 $m$  は1ないし10の整数) よりなる群から選ばれたグループである。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、近赤外線領域 (1000~1700 nm) において光吸収損失が最小化すると共に、耐熱性及びフィルム加工性に優れた光通信用ポリイミドを提供することにある。

【0011】また、本発明の他の目的は、前記ポリイミドを製造する方法を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】前記第1の目的を達成するため本発明では、**化1**で表示されるモノマーを反復単位とする光通信用ポリイミドが提供される。

## 【0013】

## 【化6】

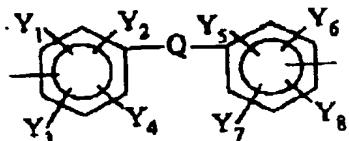
## &lt;化1&gt;

または完全に塩素化したアルコキシ基及び部分的または完全に塩素化したフェノキシ基よりなる群から選ばれる。

【0016】さらに、前記 $Z$  は2価のハロゲン化した $C_1 \sim C_{25}$  脂肪族炭化水素、ハロゲン化した $C_5 \sim C_{25}$  脂環式炭化水素またはハロゲン化した $C_6 \sim C_{25}$  芳香族炭化水素である。特に、下記の構造式で表示される群より選ばれたいずれか一つであることが好ましい。

## 【0017】

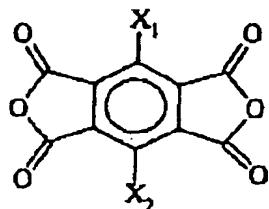
## 【化7】



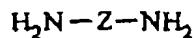
【0019】本発明の第2の目的は、(a) 3, 6-ジアルキルベンゼンテトラカルボン酸無水物 (A) とジアミン化合物 (B) を $-20 \sim 50^\circ\text{C}$ で反応させた後に蒸留水や非極性有機溶媒を用いて沈澱を行い、中間体であるポリアミド酸を得る段階と、(b) 前記ポリアミド酸をイミド化する段階とを含むことを特徴とする化学式1で表示されるモノマーを反復単位とする光通信用ポリイミドの製造方法により達成される。

## 【0020】

## 【化8】

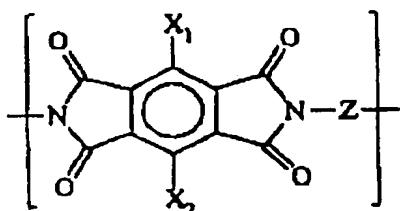


(A)



(B)

【0021】



【化9】

&lt;化1&gt;

【0022】式中、 $X_1$  と  $X_2$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OR}^1$  または $-\text{SR}^1$ （ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基）であり、 $Z$  は2価のハロゲン化した脂肪族炭化水素、ハロゲン化した脂環式炭化水素またはハロゲン化した芳香族炭化水素である。

【0023】前記(a)段階で、3, 6-ジアルキルベンゼンテトラカルボン酸無水物(A)とジアミン化合物(B)を5~20°Cで100~230時間反応させることが收率面から好ましい。

【0024】前記(b)段階のポリアミド酸のイミド化反応は化学的方法と熱的方法によりなされる。化学的方法としては、ポリイミド酸を酢酸無水物及びビリジンと混合し60~150°Cで加熱する方法と、ポリアミド酸にトルエンを加えた後にトルエンの沸点温度で加熱する方法が好ましい。また、前記熱的方法としては、ポリアミド酸を50~400°C範囲内で段階的に加熱することが好ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明のポリイミドは、C-H結合の水素がハロゲン原子、ニトロ基等に置換される。本発明のポリイミドは、<化1>で示され、式中のハロゲン化の具体例として、部分的な塩素化または完全な塩素化、部分的なフッ素化または完全なフッ素化がある。またアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基等がある。ここで、水素を置換するために使用されるハロゲン原子は1種に限られることなく、種々のハロゲン原子の組合でもよい。

【0026】本発明に係るポリイミドの分子量は $5 \times 10^3$ ~ $4 \times 10^5$ ダルトンであることが好ましく、熱分解温度は300~500°Cであり、耐熱性に優れている。以下、本発明に係るポリイミドの製造方法について

説明する。

【0027】先ず、下記反応式1に基づき3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物(A)の製造方法について説明する。

【0028】1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン(D)をヨード及び石油エーテルと混合した後、ここにブロム化水素、塩化水素、フッ化水素などのハロゲン化合物または硝酸を添加し、0~40°Cの温度で1~24時間反応させると、3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン(E)が製造される。

【0029】前記3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン(E)を様々な酸化方法、例えば、遷移金属触媒、過マンガン酸カリウム、硝酸などを使用して酸化を進め、3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸(F)を得る。前記様々な酸化方法のうち過マンガン酸カリウムを用いた反応過程につき具体的に説明すれば以下の通りである。

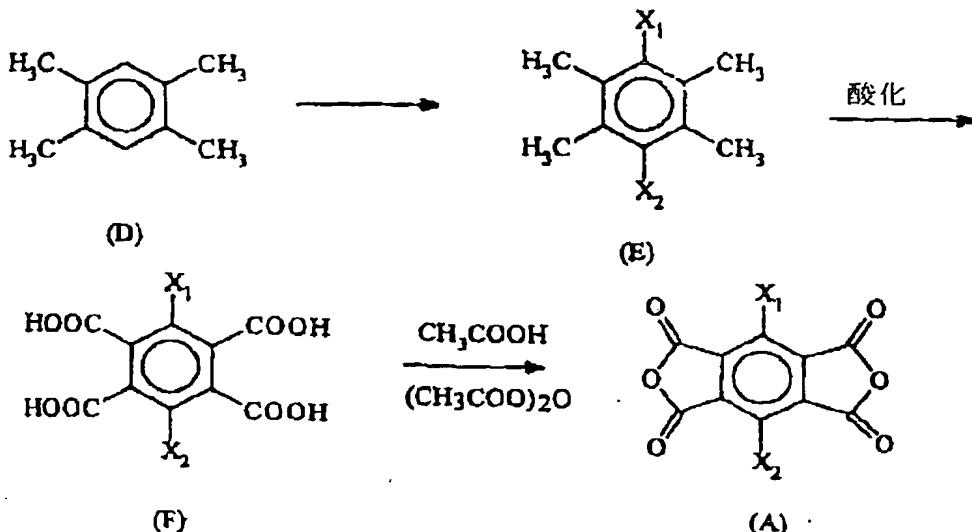
【0030】3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン(E)にビリジンと水を混合し、この混合物を約100°Cで加熱する。前記反応混合物に過マンガンカリウムを添加し、40°Cで2~24時間反応させた後に5N HCl水溶液を用い反応混合物を酸性化する。次いで、前記反応混合物の溶媒を除去し3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸(F)を得る。

【0031】前記3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸(F)に酢酸及び酢酸無水物を混合し、この混合物を40~100°Cの温度で30分~24時間反応させて、3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物(A)を得る。

【0032】

【化10】

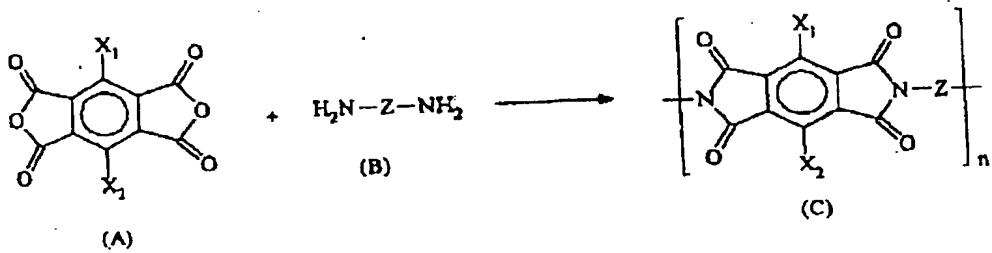
反応式 1



【0033】式中、 $X_1$  と  $X_2$  は相互独立に選ばれたハロゲン原子、ハロゲン化したアルキル基、ハロゲン化した芳香族環基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{OR}^1$  または $-\text{SR}^1$ （ここで、 $R^1$  はハロゲン化したアルキルまたはハロゲン化した芳香族環基）である。

【0034】ポリイミド（C）は下記の反応式2により合成される。すなわち、前記3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物（A）とジアミン化合物（B）をN, N-ジメチルアセトアミドなどの溶媒に溶解した後、-20~50°Cで約300時

反応式 2



【0037】式中、 $X_1$ 、 $X_2$  は反応式1と同様であり、Zは2価のハロゲン化した脂肪族炭化水素、ハロゲン化した脂環式炭化水素またはハロゲン化した芳香族炭化水素である。

【0038】前記ポリアミド酸のポリイミドへのイミド化方法として、化学的方法と熱的方法が挙げられる。化学的方法としては、3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物（A）とジアミン化合物（B）の混合物に酢酸無水物とビリジンを添加した後に、これを60~150°Cで加熱する方法、または3, 6-ジアルキル-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物（A）とジアミン化合物（B）にトル

エン反応させる。反応混合物を蒸留水もしくは有機溶媒であるメチルアルコールと混合して沈澱物、つまり、ポリアミド酸（polyamic acid）を製造する。ここで得られたポリアミド酸の分子量は $6 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$  ダルトンである。

【0035】前記ポリアミド酸をイミド化してポリイミド（C）を合成する。

【0036】

【化11】

エンを添加し、トルエンの沸点で加熱する方法がある。そして熱的方法としては、ポリアミド酸を50~400°Cの温度範囲内で段階的に加熱する方法がある。

【0039】ポリアミド酸のポリイミドへのイミド化過程は熱重量分析（Thermogravimetry analysis: TGA）法を用いて、200~250°Cでなされることが分かる。

【0040】前述のような合成過程に従い得られた本発明のポリイミドの分子量は $5 \times 10^3 \sim 4 \times 10^5$  ダルトンである。

【0041】前記ジアミン化合物（B）は別に制限されることなく、具体的な化合物としては、ビス（パフルオロフェニル）アルカン類、ビス（パフルオロフェニ

ル) スルホン類、ビス(パーグルオロフェニル)エーテル類、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(パーグルオロフェニル)ジイソプロピルベンゼン類などがある。具体例として、テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、テトラクロロ-1, 2-フェニレンジアミン、テトラクロロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 5-ジアミノナフタレン、ヘキサフルオロ-2, 6-ジアミノナフタレン、3-トリフルオロメチルトリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチルトリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチルフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメチルトリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-ペンタフルオロエチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、4, 5-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 4-ビス(トリフルオロメチル)ジフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3-トリフルオロメトキシフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、4-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、5-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2-トリフルオロメトキシトリフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、3, 4, 5-トリフルオロメチル)フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、3, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5-トリス(トリフルオロメチル)フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、

4, 5, 6-トリス(トリフルオロメチル)フルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 2-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 3-フェニレンジアミン、テトラキス(トリフルオロメチル)-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノオキタフルオロビフェニル、3, 4'-ジアミノオキタフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノオキタフルオロビフェニル、3, 3'-ジアミノオキタクロロビフェニル、3, 4'-ジアミノオキタクロロビフェニル、4, 4'-ジアミノオキタクロロビフェニル、2, 2'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4'-ジアミノヘキサクロロビフェニル、3, 3'-ビス(トリクロロメチル)-4, 4'-ジアミノヘキサフルオロビフェニル、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ジクロロメタン、1, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)テトラクロロエタン、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ヘキサクロロプロパン、2, 2'-ビス(トリフルオロフェニル)-4, 4'-ジアミノヘキサクロロビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロフェニル)-4, 4'-ジアミノヘキサフルオロビフェニル、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)テトラクロロエタン、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノテトラフルオロフェニル)エーテル、3, 4'-ジアミノオキタフルオロビフェニルエーテル、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)エーテル、ビス(3-アミノテトラクロロフェニル)エーテル、3, 4'-ジアミノオキタクロロビフェニルエーテル、ビス(4-アミノテトラクロロフェニル)エーテル、3, 3'-ジアミノオキタフルオロベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノオキタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノオキタフルオロベンゾフェノン、ビス(3-アミノテトラフルオロフェニル)スルホン、3, 4'-ジアミノオキタフルオロビフェニルスルホン、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニルスルホン)、ビス(3-アミノテトラフルオロフェニル)スルフィド、3, 4'-ジアミノオキタフルオロビフェニルスルフィド、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)スルフィド、4-アミノテトラフルオロフェノキシ-4'-アミノテトラフルオロフェニルジフルオロメタン、ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)ジフルオロメタン、1, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)テトラフルオロエタン、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)ジクロロメタン、1, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)テトラクロロエタン、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)ヘキサクロロプロパン

ン、4, 4" -ジアミノデカフルオロ-p-ターフェニル、2', 3' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4" -ジアミノ-p-ターフェニル、2, 2" -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4" -ジアミノ-p-ターフェニル、2', 5' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4" -ジアミノターフェニル、2, 7-ジアミノヘキサフルオロジベンゾフラン、1, 4-ビス(4-アミノテトラフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、2, 6-ジアミノヘキサフルオロナフタレン、2, 7-ジアミノオキタフルオロフェナントレン、2, 6-ジアミノオキタフルオロアントラセン、2, 7-ジアミノヘキサチアントレン、2, 6-ジアミノヘキサフルオロアントラキノン、2, 6-ジアミノヘキサフルオロビフェニレン、2, 6-ジアミノオキタフルオロアントロン、2, 7-ジアミノテトラフルオロジベンズ[b, e]1, 4-ジオキサン、2, 2' -ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' -ビス(4-アミノフェニル)ヘキサクロロプロパン、2, 4-ジアミノベンゾトリフルオライド、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロフェノキシ)フェニル]ヘキサクロロプロパン、3, 4-ジアミノベンゾトリフルオライド、3, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオライド、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサクロロプロパン、3, 4-ジアミノ-1-フルオロベンゼンなどがある。

## 【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明する。但し、本発明は下記の実施例に限定されるものでない。

【0043】<実施例1>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド3m1の混合物を常温で9日間攪拌した。

【0044】前記反応混合物を蒸留水に注ぎ、沈澱物を形成させた。得られた沈澱物をろ過した後に、蒸留水で数回に亘って洗浄を行った。次に、60°Cに調節した真空オーブンで24時間乾燥を行い、淡黄色の生成物を得た。この生成物を250°Cに調節した真空オーブンで加熱し、ポリイミドPI(1)を得た(収率: 85%)。

【0045】<実施例2>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2-4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、4, 4' -ジアミノオキタフルオロビフェニル0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド4m1の混合物を常温で7日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI

(2)を得た(収率: 80%)。

【0046】<実施例3>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、ヘキサフルオロ-1, 5-ジアミノナフタレン0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド4m1の混合物を常温で9日間攪拌した。

【0047】前記反応混合物を蒸留水に注ぎ、沈澱物を形成させた。得られた沈澱物をろ過した後に、蒸留水で数回に亘って洗浄を行った。次いで、60°Cに調節した真空オーブンで24時間乾燥を行い、淡黄色の生成物を得た。この生成物に酢酸無水物及びピリジンを添加し加熱した。

【0048】前記反応混合物を蒸留水に沈澱させた後、得られた沈澱物をろ過した。得られた沈澱物を蒸留水で数回に亘って洗浄した後に、この生成物を60°Cに調節した真空オーブンで24時間乾燥を行い、目的とするポリイミドPI(3)を得た(収率: 78%)。

【0049】<実施例4>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、テトラクロロ-1, 3-フェニレンジアミン0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例3の方法と同様にしてポリイミドPI(4)を得た(収率: 90%)。

【0050】<実施例5>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、4, 4' -ジアミノオキタクロロビフェニル0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド3m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例3の方法と同様にしてポリイミドPI(5)を得た(収率: 83%)。

【0051】<実施例6>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、2, 3-ビストリフルオロメチルジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド4m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI(6)を得た(収率: 61%)。

【0052】<実施例7>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ジフルオロメタン0. 001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例3の方法と同様にしてポリイミドPI(7)を得た(収率: 82%)。

【0053】<実施例8>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物0. 001モル、2-トリフルオロメチルトリフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン0. 001モル及び

N, N-ジメチルアセトアミド3m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI(8)を得た(収率:71%)。

【0054】<実施例9>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド4m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI(9)を得た(収率:70%)。

【0055】<実施例10>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、ビス(3-アミノテトラフルオロフェニル)エーテル0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド3m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI(10)を得た(収率:68%)。

【0056】<実施例11>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、4, 4'-ジアミノオキタフルオロベンゾフェノン0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI(11)を得た(収率:65%)。

【0057】<実施例12>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、3, 4'-ジアミノオキタフルオロビフェニルスルホン0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例1の方法と同様にしてポリイミドPI(12)を得た(収率:62%)。

【0058】<実施例13>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)テトラフルオロプロパン0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例3の方法と同様にしてポリイミドPI(13)を得た(収率:75%)。

【0059】<実施例14>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温で9日間攪拌したことを除いて、実施例3の方法と同様にしてポリイミドPI(14)を得た(収率:68%)。

【0060】<実施例15>窒素雰囲気下に、3, 6-ジクロロ-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸無水物0.001モル、2, 2-ビス(4-アミノテトラフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン0.001モル及びN, N-ジメチルアセトアミド5m1の混合物を常温

で9日間攪拌したことを除いて、実施例3の方法と同様にしてポリイミドPI(15)を得た(収率:78%)。

【0061】<実施例16>まず、シリコンウェーハ上に実施例1により製造されたポリイミドPI(1)をコーティングして下部緩衝層を形成し、この下部緩衝層の上部に1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物と1, 3-フェニレンジアミンを反応させて製造したポリイミドをコーティングしてコア層を形成した。その後、フォトリソグラフィ工程を用いて前記コア層の上部マスキングパターンを形成した。このようなマスキングパターンを用いてコア層の所定領域を蝕刻して導波路を作成した後、マスキングパターンを除去した。次いで、前記結果物の上部に実施例1により製造したポリイミドPI(1)をコーティングして上部緩衝層を形成することにより光導波路素子を完成した。

【0062】前記実施例16により製造された光導波路素子の近赤外線領域(1000~1700nm)での光吸収損失を測定した。測定の結果、光導波路素子の光吸収損失は、従来のパーフルオロ化されたポリイミドを下部緩衝層および上部緩衝層として使用した場合と比較して減少した。

【0063】前記実施例15に従い製造されたポリイミドPI(1)~PI(15)の熱的安定性、近赤外線領域(1000~1700nm)での光吸収損失及びフィルム加工性を調べた。

【0064】前記ポリイミドの熱的安定性は熱重量分析法を利用して測定した。測定の結果、350~450°Cで熱分解がおこることから、耐熱性に優れていることが分かった。

【0065】また、ポリイミドの光吸収損失は従来のパーフルオロ化したポリイミドに比べほぼ同一か、あるいは減少したことが分かった。

【0066】また、従来の部分的にフッ素に置換された、またはパーフルオロ化したポリイミドはフィルム加工性が悪く実質的な適用が困難であるに対し、前記実施例15に従い製造されたポリイミドは従来のポリイミドに比べフィルム加工性が改善されることが確認できた。

【0067】

【発明の効果】本発明に係るポリイミドは、従来のパーフルオロ化したポリイミドに比べ屈折率が大きい。したがって、このようなポリイミドを光纖維のコアとして使用する場合、クラッディング材料に対する選択の幅が広まる。さらには、従来のポリイミドに比べ基質に対するコーティング性及び接着性改良され膜形成特性だけでなく、耐熱性に優れている。

【0068】さらに、本発明に係るポリイミドを使用すれば、近赤外線領域の光吸収損失が最小化でき、近赤外線領域の光を利用する光通信分野の光学材料として極めて有効に使用できる。すなわち、本発明のポリイミドは

光電集積回路、光-電子混合配線管、ハイブリッド集積化素子、光多重基板素子、プラスチック光纖維など光導

波を目指す光学素子の製造にあたって必須とされる低光吸収損失特性を有する高分子材料である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 李 泰 衡

大韓民国京畿道城南市盆唐區新基洞121番  
地 常緑マウル宇成アパート315棟1202號